REC'D 16 DEC 2004

PCT

WIPO

# BEST AVAILABLE COPY



### JAPAN **PATENT** OFFICE

25.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年11月19日

出 Application Number:

特願2003-388737

[ST. 10/C]:

Applicant(s):

[JP2003-388737]

出 人

株式会社日鉱マテリアルズ

# CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN **COMPLIANCE WITH** RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年12月





ページ: 1/E



【書類名】 特許願 【整理番号】 TU151118A1 【あて先】 特許庁長官 殿 C23C 14/00

【国際特許分類】

【発明者】

茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 株式会社日鉱マテリア 【住所又は居所】

ルズ磯原工場内

【氏名】

新藤 裕一朗

【特許出願人】

【識別番号】 591007860

【氏名又は名称】 株式会社日鉱マテリアルズ

【代理人】

【識別番号】 100093296

【弁理士】

【氏名又は名称】 小越 勇 【電話番号】 0357771662

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 064194 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1 【物件名】 要約書 1 【包括委任状番号】 9907962





### 【曺類名】特許請求の範囲

### 【請求項1】

ジルコニウムとガス成分を除き純度4N以上であって、酸素含有量が40wtppm以下であることを特徴とする高純度ハフニウム、同高純度ハフニウムからなるターゲット及び薄膜。

### 【請求項2】

ジルコニウムとガス成分を除き純度4N以上であって、硫黄、リンの含有量がそれぞれ 10wtppm以下であることを特徴とする高純度ハフニウム、同高純度ハフニウムからなるターゲット及び薄膜。

### 【請求項3】

ジルコニウムとガス成分を除き純度4N以上であって、硫黄、リンの含有量がそれぞれ10wtppm以下であることを特徴とする請求項1記載の高純度ハフニウム、同高純度ハフニウムからなるターゲット及び薄膜。

### 【請求項4】

ジルコニウムとガス成分を除き純度4N以上であって、該ジルコニウムの含有量が0.5wt%以下であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の高純度ハフニウム、同高純度ハフニウムからなるターゲット及び薄膜。

### 【請求項5】

ハフニウムスポンジ原料を溶媒抽出後溶解し、さらに得られたハフニウムインゴットを 溶融塩により脱酸することを特徴とする高純度ハフニウムの製造方法。

### 【請求項6】

溶融塩による脱酸後、さらに電子ビーム溶解することを特徴とする請求項5記載の高純 度ハフニウムの製造方法。



### 【書類名】明細書

【発明の名称】高純度ハフニウム、同高純度ハフニウムからなるターゲット及び薄膜並び に高純度ハフニウムの製造方法

### 【技術分野】

### [0001]

本発明は、ハフニウム中に含まれるジルコニウム、酸素、硫黄、リン等の不純物の含有量を低減させた高純度ハフニウム材料、同材料からなるターゲット及び薄膜並びに高純度ハフニウムの製造方法に関する。

### 【背景技術】

### [0002]

従来、ハフニウムの製造に関する多数の文献があるが、ハフニウムはジルコニウムと原子構造及び化学的な性質が大きく類似しているため、下記に例示するように、ジルコニウムが含有されていても、またジルコニウムにハフニウムが含有されていても、特に問題視されることはなかった。

ハフニウム及びジルコニウムは耐熱性、耐食性に優れており、酸素や窒素などとの親和力が大きいという特性を持っている。そして、これらの酸化物あるいは窒化物は、さらに高温での安定性に優れているため、原子力用セラミックスあるいは鉄鋼や鋳物の製造分野での耐火材として利用されている。さらに、最近では電子又は光材料として利用されるようになってきた。

### [0003]

金属ハフニウム又は金属ジルコニウムの製造法は、いずれも同一の製造方法として提案されている。その例を挙げると、フッ素含有ジルコニウム又はハフニウム化合物を不活性ガス、還元ガス又は真空中、400°C以上の温度で金属アルミニウム又はマグネシウムと反応させる方法(例えば、特許文献1参照)、塩化ジルコニウム、塩化ハフニウムは塩化チタンを還元してそれぞれの金属を製造するという、シール金属に特徴のある製造方法(例えば、特許文献2参照)、マグネシウムで四塩化ジルコニウム又は四塩化ハフニウムをマグネシウム還元する際の反応容器の構造とその製造手法に特徴のあるハフニウムをマグネシウム還元する際の反応容器の構造とその製造手法に特徴のあるハフニウムはジルコニウムの製造法(例えば、特許文献3参照)、クロロ、プロモ、ヨードのジルコニウム、ハフニウム、タンタル、バナジウム及びニオブ化合物蒸気をるつはに導入して製造する方法(例えば、特許文献4参照)、ジルコニウム又はハフニウム塩化物又は酸塩化物水溶液を強塩基性陰イオン交換樹脂を用いて精製する方法(例えば、特許文献5参照)、給電部分に特徴を有するクリスタルバーハフニウムの製造装置(例えば、特許文献7参照)がある。

【特許文献1】特開昭60-17027号公報

【特許文献2】特開昭61-279641号公報

【特許文献3】特開昭62-103328号公報

【特許文献4】特表平3-501630号公報

【特許文献5】特開平10-204554号公報

【特許文献6】特開昭60-255621号公報

【特許文献7】特開昭61-242993号公報

### [0004]

上記の文献に示すように、ジルコニウム及びハフニウムの精製方法又は抽出方法が多数 あるが、これらはいずれもジルコニウムが含有されていても、またジルコニウムにハフニ ウムが含有されていても、特に問題視されることはなかったのである。

しかし、最近ハフニウムシリサイドを利用した電子部品への成膜が要求されるようになってきた。このような場合に、ジルコニウムと云えども不純物であり、必要とされるハフニウム原料の特性が不安定になるおそれがある。したがって、ジルコニウムを低減させた高純度ハフニウム材料、同材料からなるターゲット及び薄膜が要求されるようになった。しかし、上記のようにハフニウムとジルコニウムを分離する発想がなかったので、効率的かつ安定した製造技術がないのが現状である。また、不純物としての酸素、硫黄、リン



を中和処理して酸化ハフニウム (HfO2) を得た。

さらに、この酸化ハフニウムを塩素化して高純度四塩化ハフニウム( $HfCl_4$ )を得、マグネシウム還元によりハフニウムスポンジとし原料とした。このハフニウムスポンジ中には、ジルコニウム 300wtppm、その他の不純物の合計量が 300wtppmと低減した。

### [0014]

次に、このようにして得られたハフニウムスポンジを原料とし、さらに電子ビームによるハース溶解とインゴット溶解の2段溶解を行い、揮発性元素、ガス成分等を除去した。以上の工程によって、表1に示すように、ジルコニウムは3.00wtppmと変らないが、鉄、クロム、ニッケル等のその他の不純物が、70wtppmに減少し、さらにO:250wtppm、C:50wtppm、N:<10wtppm、S:<10wtppm、P:<10wtppmとなった。

次に、このようにして得たハフニウムを $CaCCaCl_2$ の溶融塩を使用して、12000°C、5時間の脱酸を行った。O:<10wtppmに低減し、その他の不純物も<math>30wtppmに低減した。

以上により、ジルコニウムを除き、純度 4N (99.99wt%) レベルの高純度ハフニウムインゴットを得ることができた。

このインゴットから得たスパッタリングターゲットは、同様に高純度を維持することができ、これをスパッタすることにより均一な特性の高純度ハフニウムの薄膜を基板上に形成することができた。

### [0015]

### 【表 1】

### wtppm

	0	С	N	S	P	Zr	その他
原料	_			20	20	5000	800
インゴット	250	5 0	<10	<10	<10	300	7 0
脱酸	< 1 0	<10	<10	<10	<10	300	3 0

### [0016]

### (実施例2)

表2に示す、ハフニウムメタル原料(ジルコニウム含有量2wt%)100Kgを用い、弗硝酸で溶解した。前記原料中のその他の主な不純物としては、鉄、クロム、ニッケルがあり、それぞれ15000wtppm、8000wtppm、5000wtppmレベル含有されていた。

次に、このハフニウム原料をTBPの有機溶媒を使用し、10段の有機溶媒抽出を行い、これを中和処理して酸化ハフニウム(HfO $_2$ )を得た。

さらに、この酸化ハフニウムを塩素化して高純度四塩化ハフニウム(HfCl4)を得、カルシウム還元によりハフニウムスポンジとした。このハフニウムスポンジ中には、ジルコニウム1500wtppm、その他の不純物合計量1000wtppmまで低減した

### [0017]

次に、このようにして得られたハフニウムスポンジを原料とし、さらに電子ビームによるハース溶解とインゴット溶解の2段溶解を行い、揮発性元素、ガス成分等を除去した。以上の工程によって、表2に示すように、O:400wtppm、C:30wtppm、N:<10wtppm、S:10wtppm、P:10wtppmとなった。

次に、このようにして得たハフニウムをMgとMgCl2の溶融塩を使用して、120

出証特2004-3110523



0°C、10時間の脱酸を行った。O:20wtppmに、C:10wtppmに低減し、その他の不純物も50wtppmに低減した。

このインゴットから得たスパッタリングターゲットは、実施例1と同様に均一な特性の高純度ハフニウムの薄膜を基板上に形成することができた。

[0018]

【表2】

wtppm

	0	С	N	S	P	Zr	その他
原料	10000	5000	4000	100	5 0	20000	30000
インゴ	400	3 0	<10	1 0	10	1500	100
ット							
脱酸	2 0	1 0	<10	<10	<10	1500	5 0

[0019]

(実施例3)

表3に示す、酸化ハフニウム( $HfO_2$ )原料(3Nレベル)100Kgを用い、弗硝酸で溶解した。前記原料中のその他の主な不純物としては、鉄、クロム、ニッケルがあり、それぞれ15000wtppm、8000wtppm、5000wtppmレベル含有されていた。

次に、この酸化ハフニウム原料を、塩素化し10段以上の蒸留で精製し、さらにナトリウム還元した。

次に、このようにして得られたハフニウムを原料とし、さらに電子ビームによるハース溶解とインゴット溶解の 2 段溶解を行い、揮発性元素、ガス成分等を除去した。以上の工程によって、表 3 に示すように、Z r:500wtppm、O:100wtppm、C:100wtppm、N:20wtppm、S:10wtppm、P:10wtppm、その他:30wtppmとなった。

[0020]

このインゴットから得たスパッタリングターゲットは、実施例1と同様に均一な特性の 高純度ハフニウムの薄膜を基板上に形成することができた。

[0021]

【表3】

### wtppm

			<del>,</del>	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
	0	С	N	s	P	Z r	その他
原料		10000	5000	500	100	10000	10000
インゴ	100	100	2 0	1 0	10	500	3 0
ット							
脱酸	<10	<10	<10	<10	<10	500	2 5



### 【産業上の利用可能性】

[0022]

本発明はジルコニウムを除去したハフニウムスポンジを原料とし、このハフニウムスポンジを、さらに電子ビーム溶解と溶融塩による脱酸処理を行うことにより、酸素等のガス成分、その他の不純物元素を低減させた、純度の高いハフニウムを安定して製造できるので、耐熱性、耐食性材料として、あるいは電子材料又は光材料として利用できる。



【暬類名】要約暬

【要約書】

【課題】 ジルコニウムを低減させたハフニウムスポンジを原料として使用し、さらにハフニウム中に含まれる酸素、硫黄、リンの含有量を低減させた高純度ハフニウム材料、同材料からなるターゲット及び薄膜並びに高純度ハフニウムの製造方法に関し、効率的かつ安定した製造技術及びそれによって得られた高純度ハフニウム材料、同材料からなるターゲット及び薄膜を提供することを課題とする。

【解決手段】 ジルコニウムとガス成分を除き純度4N以上であって、酸素含有量が40wtppm以下であることを特徴とする高純度ハフニウム、同高純度ハフニウムからなるターゲット及び薄膜、ジルコニウムとガス成分を除き純度4N以上であって、硫黄、リンの含有量がそれぞれ10wtppm以下であることを特徴とする高純度ハフニウム、同高純度ハフニウムからなるターゲット及び薄膜。





# 認定・付加情報

ページ:

1/E

特許出願の番号 特願2003-388737

受付番号 50301907169

**書類名** 特許願

担当官 第五担当上席 0094

作成日 平成15年11月20日

<認定情報・付加情報>

平成15年11月19日



特願2003-388737

## 出願人履歴情報

識別番号

[591007860]

1. 変更年月日 [変更理由]

1999年 8月 2日

変更理由] 名称変更

住 所 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

氏 名 株式会社日鉱マテリアルズ

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
FADED TEXT OR DRAWING
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
Потнер.

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.